I.

Beitrag zur

Kenntnis der Oxyanthrachinone.

II.

Ueber

β-Phenylchinolin.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer hohen

philosophischen Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

OSKAR NAUSS

aus Karlsruhe.

Karlsruhe.

Buchdruckerei von F. Thiergarten.

1896.

I.

Beitrag zur

Kenntnis der Oxyanthrachinone.

II.

Ueber

β-Phenylchinolin.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer hohen

philosophischen Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

OSKAR NAUSS

aus Karlsruhe.

Karlsruhe.

Buchdruckerei von F. Thiergarten.

1896.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0021

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg und der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Gattermann und Herrn Prof. Dr. Friedländer, meinen Dank für die mir während meiner Arbeit zuteil gewordene Unterstützung auszusprechen.

I.

Beitrag zur

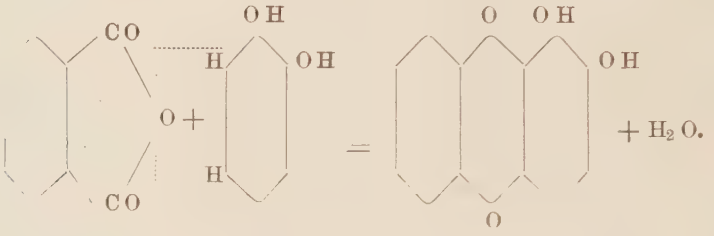
Kenntnis der Oxyanthrachinone.

Einleitung.

Seitdem es die Chemie verstanden, den Steinkohlenteer, welcher als Abfallstoff bei der Leuchtgasfabrikation früher fast ausschliesslich zu konservierenden Anstrichen verwendet wurde, sich nutzbar zu machen, aus demselben eine grosse Zahl der aromatischen Verbindungen zu isolieren, die wiederum das Ausgangsmaterial unabsehbarer weiterer Körper und der prächtigen künstlichen Farbstoffe werden sollten, wurde so ihrem weiten Gebiete ein neues, dankbares Arbeitsfeld erschlossen. Hand in Hand mit dem plötzlichen Aufschwung der Industrie des Steinkohlenteers und der Darstellung künstlicher Farbstoffe ging ein bedeutender Rückschritt im Handel mit den natürlichen organischen Farbstoffen. Am augenscheinlichsten trat dieser Rückgang im Bau des Krapps, der namentlich in Frankreich die höchste Blüte erreicht hatte, zu Tage, als im Jahre 1869 Gräbe und Liebermann[1]) die Synthese des in der Krappwurzel befindlichen Farbstoffes, des Alizarins, gelang, nachdem sie nach der von Baeyer[2]) erbrachten Methode gefunden, dass das Alizarin sich von dem im Steinkohlenteer enthaltenen Anthracen ableite. Damit war einer der grössten wissenschaftlichen Fortschritte errungen. Zum ersten Male wurde es erreicht, einen Farbstoff, welcher vordem nur aus der Pflanzenwelt fertig gebildet geliefert wurde, künstlich herzustellen. Diese erste Synthese des Alizarins durch Schmelzen von Dibromanthrachinon[3]) mit Aetzkali war so nicht allein ihres theoretischen Interesses wegen von hoher Bedeutung, sondern hat auch in ungeahnter Weise in technischer Beziehung epochemachend auf die Farbenindustrie gewirkt. Die Konstitution des Alizarins wurde von Baeyer und Caro festgestellt, durch seine Darstellung[4]) aus Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin mit Schwefel-

[1]) Berl. B. 1,49.
[2]) Ann. 140,295.
[3]) Berl. B. 2,505.
[4]) Berl. B. 7,972.

säure bei 140°. Nach dieser Synthese, welche folgender Gleichung entsprechend verläuft, ist das Alizarin als ein Dioxyanthrachinon aufzufassen:



Durch die von Caro[1]) und Perkin[2]) verbesserte und billigere Methode der Alizaringewinnung aus Anthrachinonsulfosäure wurde seine Herstellung zu einer lebensfähigeren gestaltet und der immer mehr und mehr nachlassende Krappbau seinem völligen Niedergang zugeführt.

Die vorzüglichen Eigenschaften des Alizarins, das als einer der wichtigsten zur Färberei und zum Zeugdruck dienenden Farbstoffe anzusehen ist, gaben einen mächtigen Ansporn zu weiteren Untersuchungen auf dem viel versprechenden Gebiete der Anthrachinon-Farbstoffe.

In der That blieben auch die Erfolge nicht hinter den gehegten Erwartungen zurück. So wurden nicht nur aus dem Alizarin selbst hervorragende Farbstoffe wie das Alizarinorange, ein γ-Nitroalizarin, und das Alizarinblau, ein Dioxyanthrachinonchinolin, dargestellt; man ging auch zu den höheren Oxydationsstufen des Anthrachinons über und erhielt eine erspriessliche Anzahl neuer Körper. Von diesen bieten wirklich nur solche praktisches Interesse, welche als wahre Anthrachinon-Farbstoffe mit Metalloxyden sich zu unlöslichen, auf der Faser haftenden Lacken verbinden. Nach der Theorie von Liebermann und v. Kostanecki[3]) kommt dieses Färbevermögen jedoch nur den Hydroxylderivaten des Anthrachinons zu, welche mindestens zwei Hydroxylgruppen in der Alizarin-Stellung (α—β) enthalten.

Es seien erwähnt von den Trioxyanthrachinonen $C_{14}H_5O_2(OH)_3$: das Purpurin (1:2:4), welches sich neben Alizarin in der Krappwurzel vorfindet; das Anthragallol (1:2:3), Isopurpurin (1:2:7), Flavopurpurin (1:2:6); von den Tetraoxyanthrachinonen $C_{14}H_4O_2(OH)_4$: Rufiopin (1:2:5:6), Chinalizarin (1:2:5:8) oder Alizarin-Bordeaux;

[1]) Berl. B. 3,359.
[2]) Berl. Ber. 3,365.
[3]) Ann. 210,245.

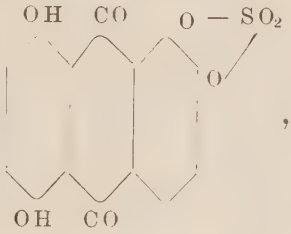
von den Pentaoxyanthrachinonen $C_{14}H_3O_2(OH)_5$. Dioxyanthragallol (1:2:3:5:7) und schliesslich das Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_2O_2(OH)_6$ Rufigallussäure (1:2:3:5:6:7).

Es würde zu weit führen, näher auf genannte Verbindungen einzugehen; ich beschränke mich vielmehr, einleitend, ehe der hier zu besprechende neue Farbstoff, das Alizarin-Cyanin, behandelt wird, kurz dessen Ausgangsmaterial, das Alizarinbordeaux, ins Auge zu fassen. —

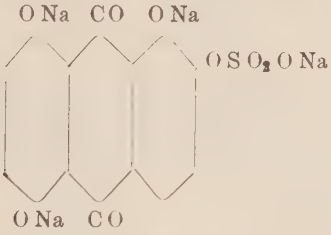
Seit Ende Mai 1890 wird ein neuer Alizarin-Farbstoff unter der Bezeichnung Alizarinbordeaux von den Farbenfabriken vormals Fr. Baeyer & Co. in Elberfeld im grossen hergestellt. Dieser Körper wurde von Prof. Dr. Gattermann[1]) und Abeles[2]) eingehender untersucht.

Bei seiner Darstellung ging man von Alizarin aus, welches mit 10facher Menge rauch. Schwefelsäure von circa 70% Anhydridgehalt 3×24 Stunden unter Erwärmung auf 30—40° in einem Thermostaten behandelt wurde.

Es lieferte zunächst einen sauren Schwefelsäureäther des Alizarinbordeaux's:



um dann in heisser alkalischer Lösung in den Körper

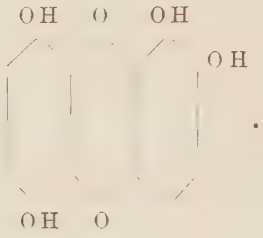


überzugehen, woraus sich durch Verseifung mittelst kochender Salzsäure das eigentliche Alizarinbordeaux $C_{14}H_4O_2(OH)_4$ bildet. Bei der stattgefundenen Oxydation war ein deutlicher Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar, der sich durch Zerfall des Schwefelsäureanhydrids in SO_2 und O erklären lässt. Die Konstitutionsbestimmung dieses Tetraoxyanthrachinons ergab die vollständige Identität mit dem von Liebermann[3]) dargestellten Chinalizarin.

---

[1]) Journ. f. pract. Chem. 43,246.
[2]) Inaug. Dissert. Heidelberg.
[3]) Ann. 240, 301.

Waren schon die Absorptionsspektra der Körper und ihre sonstigen Eigenschaften gleich, so liessen die angestellten krystallographischen Untersuchungen keinen Zweifel an ihrer Identität mehr zu. Das Alizarinbordeaux ist deshalb als ein Paradioxyalizarin anzusehen:



Dieser echte Farbstoff krystallisiert aus heissem Nitrobenzol in roten, grünschimmernden Nadeln, färbt auf chromgebeitzter Wolle blauviolett und giebt mit Thonbeizen ein schönes Bordeauxrot.

Von seinen Derivaten sei kurz das Nitrobordeaux und Amidobordeaux angeführt. Auch ein Hexaoxyanthrachinon wurde durch Oxydation mit konz. Schwefelsäure daraus erhalten. Im folgenden werde ich übrigens noch des öftern Gelegenheit nehmen, auf obige Arbeit zurückzukommen. —

Ebenfalls in den Farbenfabriken vormals Fr. Baeyer & Co. in Elberfeld wurde nun von dem Gedanken ausgehend, — dass analog der Oxydation von Alizarin zu Alizarinbordeaux aus letzterem selbst bei der Oxydation mit Braunstein od. Arsensäure das Purpurinbordeaux, früher aus Purpurin durch Sauerstoffzufuhr gewonnen, resultiere, — ein ausgezeichneter Farbstoff erhalten, der sich völlig verschieden mit dem gesuchten erwies. Dieser neue Farbstoff wird bereits seit Juli 1891 als Alizarin-Cyanin R in Handel gebracht.

Durch die Freundlichkeit des Herrn Prof. Dr. Gattermann war es mir gegönnt, den Körper in seinen Eigenschaften näher kennen zu lernen. Sei es mir nun gestattet, im folgenden die ausgeführten Untersuchungen zu unterbreiten.

Experimenteller Teil.

Vorerst handelte es sich um die Beantwortung der Frage: Was ist dieser neue Farbstoff? Nach der Darstellung aus Alizarin-bordeaux in schwefels. Lösung durch Oxydation mit Braunstein konnte ein Penta- od. Hexaoxyanthrachinon vorliegen. Um seine Natur festzustellen, wurde das Alizarin-Cyanin einer Analyse unterzogen. Das in Handel gebrachte Rohprodukt, eine grünlich metallglänzende Masse, wurde zu diesem Zwecke durch Krystallisation gereinigt. Am besten gelang dies aus heissem Nitrobenzol. Beim Erkalten der Lösung schieden sich schöne braune Blättchen ab. Nach nochmaligem Umkrystallisieren konnte eine analysenreine Substanz erhalten werden. Nachdem die Krystalle sorgfältig mit Alkohol und Aether von der Mutterlauge befreit und bei 120° getrocknet waren, wurde zur Analyse geschritten. Dieselbe ergab:

0,1971 gr lieferten 0,05 gr H_2O, 0,4238 gr CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_8O_2(OH)_5$:	Gefunden:
C = 58,33%	C = 58,64%
H = 2,77%	H = 2,79%

Ehe ich weitere Belege für die Richtigkeit der Auffassung des Alizarin-Cyanins als Pentaoxyanthrachinon erbrachte, suchte ich den Körper auf dieselbe Weise, wie er in der Fabrik gewonnen wurde, darzustellen. Ich ging also von dem Alizarin-Bordeaux aus. Dasselbe wurde der möglichsten Reinheit wegen erst aus Glasretorten destilliert. Das fein gepulverte Destillationsprodukt löste ich in 10facher Menge konz. Schwefelsäure und liess darauf die berechnete Menge Braunstein einwirken. Nach etwa drei Stunden konnte die Oxydation als beendigt angesehen werden. Das Gemisch wurde in kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und auf Thon gepresst. Das getrocknete Oxydationsprodukt krystallisierte aus heissem Nitrobenzol in glänzend braunen Blättchen. Die so erhaltene Substanz wurde dann mittelst des Krüss'schen Spektralapparates auf seine optischen Eigenschaften geprüft. Dieselben erwiesen sich in den verschiedenen Lösungen mit denen des fabrikmässig dargestellten Alizarin-Cyanins völlig gleich. Wie die übrigen Anthrachinonfarbstoffe zeigt auch dieser Körper ganz charakteristische Absorptionsspektra. Dieselben sind beim Alizarin-Cyanin in Eisessig od. Alkohollösung gleich. Auf Zusatz von wenig Natronlauge

in die alkoholische Lösung verschwinden einige der Absorptionsstreifen. In konz. Schwefelsäure ergeben sich ebenfalls ganz bestimmte Absorptionsstreifen. Diese spektroskopischen Untersuchungen sind in einer beifolgenden Tafel aufgezeichnet.

Das Alizarin-Cyanin löst sich äusserst schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Eisessig. Beim Versetzen mit Alkalien tritt eine dunkelblaue Färbung ein. In konz. Schwefelsäure gelöst, zeigt es eine tiefblaue Farbe mit roter Fluorescenz. Es lässt sich unzersetzt destillieren und stellt einen werthvollen Farbstoff dar, welcher auf chromgebeizter Wolle ein schönes Blau erzeugt. —

Acetylderivat.

Damit war genügend der Beweis für die Gleichheit des in der Technik und im kleinen dargestellten Alizarin-Cyanins R geführt Es trat nun die Aufgabe an uns heran, mit genauer Sicherheit darzulegen, ob wirklich in diesem Körper ein Pentaoxyanthrachinon vorliege; lässt doch eine Elementaranalyse allein gerade nicht die Annahme einer bestimmten Formel zu. Zu diesem Ende versuchte ich, das Acetylderivat unseres Farbstoffes zu erhalten, dessen Analyse unsere Frage zweiffellos lösen musste. Es wurde hierbei folgendermassen operiert: 5 gr Alizarin-Cyanin wurden mit 30 gr destilliertem Essigsäureanhydrid und 10 gr geschmolzenem Natriumacetat etwa 6 Stunden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen mässig erhitzt. Beim Eingiessen des Reaktionsproduktes in kaltes Wasser schied sich eine gelbe Masse ab. welche an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und auf Thon getrocknet wurde. Die Krystallisation ging in Benzol von statten. Es bildeten sich hellgelbe Blättchen. Aus der Mutterlauge fiel auf Zusatz von Ligroin eine weitere Menge aus, die wiederum zur Krystallisation verwendet werden konnte.

Die ausgeführte Analyse ergab nun das gesuchte Resultat. 0,1346 gr Substanz bildeten 0,0476 gr H_2O und 0,2864 gr CO_2.

Berechnet auf Pentacetylalizarin-Cyanin:	Gefunden:
C = 57,83%	C = 58,02%
H = 3,61%	H = 3,86%.

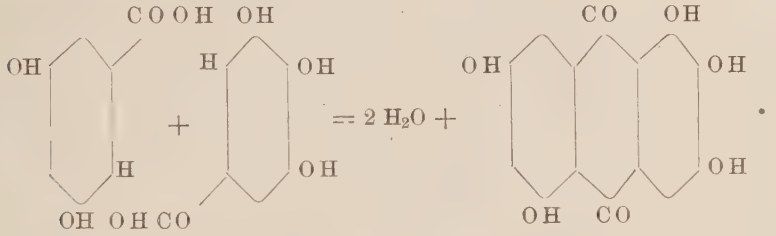
Somit war dargethan, dass 5 Hydroxylgruppen, die einem Pentaoxyanthrachinon zukommen, acetyliert wurden, entsprechend der Formel $C_{14}H_3O_2(O.C_2H_3O)_5$. Das Alizarin-Cyanin hat also die Formel $C_{14}H_3O_2(OH)_5$. —

Konstitution des Alizarin-Cyanins.

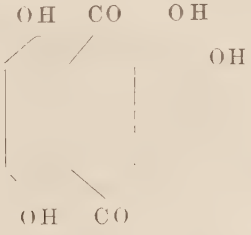
Ist bei den künstlichen organischen Farbstoffen die Kenntnis der Konstitution nicht allein von theoretischem Werte, sondern auch von grosser praktischer Bedeutung, indem es ermöglicht ist,

aus ihrer chemischen Zusammensetzung Schlüsse zu ziehen auf ihr Färbevermögen, so war es auch bei unserm sehr wertvollen Farbstoff geboten, seine Konstitution festzustellen.

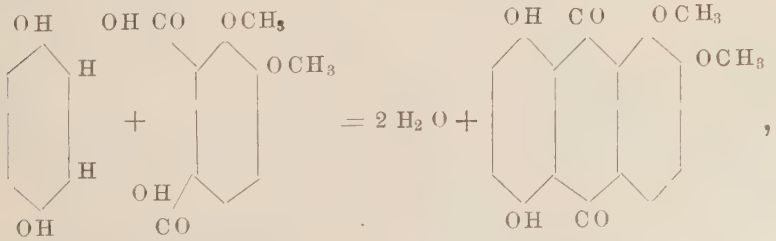
Von der Gruppe der Pentaoxyanthrachinone war bisher nur das von Noah[1]) durch Erhitzen von Gallussäure und s-Dioxybenzoesäure mit Schwefelsäure dargestellte Dioxyanthragallol bekannt, dessen Konstitution schon aus der Synthese gegeben ist:



Anders verhält es sich bei dem Alizarin-Cyanin. Hier ist diese Untersuchung mit einigen Schwierigkeiten verbunden und die Konstitution nicht mit direkter Bestimmtheit zu ermitteln. — Gehen wir wieder von dem Alizarin-Bordeaux, seinem Ausgangsprodukt, aus. Demselben kommt, wie bereits in der Einleitung erwähnt ist, die Konstitution eines Paradioxyalizarins zu:



Die völlige Indentität mit dem Chinalizarin,[2]) welches sich nach Liebermann aus seinem durch Kondensation von Hemipinsäure und Hydrochinon erhaltenen Metyläther durch Verseifung mit Salzsäure bildet:



[1]) Ann. 240,273.
[2]) Ann. 240,301.

war durch die Untersuchungen von Gattermann in Gemeinschaft mit Abeles dargethan. Ein weiteres Beweismittel dafür war durch die Arbeiten von Gattermann und Klimont[1]) gegeben, welche nachwiesen, dass Chinizarin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ (1:4) bei der gleichen Oxydationsmethode mit rauchender Schwefelsäure ein Dioxychinizarin liefere, das vollkommen identisch mit obigem Alizarinbordeaux und Chinalizarin ist. —

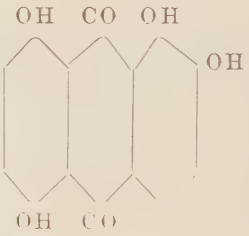
Soweit die Konstitution dieses Tetraoxyanthrachinons.

Welche Stellung nimmt nun im Alizarin-Cyanin das neu hinzugetretene Hydroxyl ein? Es liegen zwei Möglichkeiten vor. Entweder befindet es sich im Alizarin-Kern oder im Chinizarin-Kern. In beiden Fällen würde das neue Hydroxyl jedoch jeweils in Purpurin-Stellung treten, wie ja Purpurin nach Lalande[2]) aus Alizarin oder nach Baeyer & Caro[3]) aus Chinizarin beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht. Die Konstitution liesse sich also annehmen als

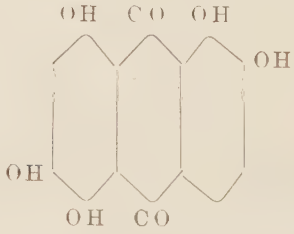
I.

oder

II.



und III.



Die Konstitutionsformel II resp. III dürfte nach der Theorie von Liebermann und v. Kostanecki[4]) thatsächlich den vorzüglichen Eigenschaften dieses Farbstoffes viel eher entsprechen als die mit I. bezeichnete. Sein Verhalten bei der Nitrierung, wie auch seine Bildungsweise aus Alizarinbordeaux, wobei erfahrungsgemäss nach Besetzung der Ortho-Stellung das Hydroxyl jedenfalls in Para-Stellung geht, werden jedoch besser durch Formel I. zum Ausdruck gebracht.

[1]) Inaug. Dissert. Heidelberg.
[2]) Jahresb. 1874, 486.
[3]) Berl. B. 8, 152.
[4]) Ann. 210, 245.

Das Alizarin-Cyanin nimmt so zu Alizarinbordeaux dasselbe Verhältniss ein, wie Purpurin zu Alizarin. —

Reductionsprodukt.

Wird Alizarin-Cyanin reduciert, so treten wie bei andern Oxyanthrachinonen an Stelle der beiden Carbonyl-Gruppen die Gruppen $<\begin{matrix}CH.OH\\CH.OH\end{matrix}>$ oder $<\begin{matrix}COH\\|\\COH\end{matrix}>$.

Die Reduktion wurde in alkalischer Lösung mit Zink-Staub aufgeführt. 7 gr reines, umkrystallisiertes Alizarin-Cyanin in verdünnter Natronlauge (20 gr Na OH und 800 gr Wasser) gelöst, wurden mit 50 gr Zink-Staub bis zum Kochen erhitzt. Die dunkelblaue Farbe schlug nach und nach in ein dunkles Gelb um. Den heissen Kolbeninhalt filtrierte ich dann in verdünnte Salzsäure (500 gr konz. H Cl und 1500 gr H_2O), die Lösung stets im Kochen erhaltend, da bei längerem Stehen an der Luft wieder durch Oxydation Alizarin-Cyanin sich zurück bildet. Es schied sich aus der verdünnten Salzsäure eine gelbgefärbte Masse ab. Dieselbe wurde aus Eisessig umkrystallisiert, um dann analysiert zu werden.

Das Analysenergebnis war:

0,3146 gr Substanz lieferten 0,086 gr H_2O und 0,675 gr CO_2:

Berechnet auf

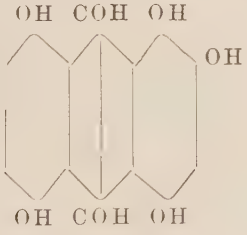
$$C_6H_2(OH)_2<\begin{matrix}COH\\|\\COH\end{matrix}>C_6H(OH)_3 = C = 57{,}93\,\%;\ H = 3{,}44\,\%.$$

Berechnet auf

$$C_6H_2(OH)_2<\begin{matrix}CH(OH)\\CH(OH)\end{matrix}>C_6H(OH)_3 - C = 57{,}53\,\%;\ H = 4{,}10\,\%$$

Gefunden: C - 58,51 %; H - 3,03 %.

Die Analyse entschied somit für das Desoxyalizarin-Cyanin.



Nitroalizarin-Cyanin.

Zur Herstellung eines Nitroderivates wurden 2 gr Alizarin-Cyanin, in 10 gr Eisessig suspendiert, mit 2 gr rauchender Salpetersäure behandelt. Die Salpetersäure darf nur langsam und

unter Kühlung zugegeben werden. Dieses Gemisch wurde 24 Stunden der Reaktion überlassen. Auf diese Weise wurden zwei Produkte erhalten, ein in Wasser löslicher und ein sehr geringer in Wasser unlöslicher Teil. Nachdem der Eisessig abfiltriert war, wurde mit Wasser aufgenommen und die zwei Produkte geschieden. Die violette wässrige Lösung wurde dann mit Salzsäure gekocht und das Nitroderivat ausgefällt. Dasselbe ist in Natronlauge unlöslich. Aus heissem Alkohol krystallisiert es in kleinen blauen Nädelchen. Besser geht die Krystallisation in einem Gemisch von Aceton und Alkohol vor sich, aus welchem sich kupferglänzende Blätter abscheiden. In Eisessig löst es sich mit blutroter Farbe, in Schwefelsäure blau und ohne Fluorescenz. Besser und sozusagen quantitativ wurde dieses Nitroderivat erhalten, wenn in irgend einem Behälter, etwa in einem Exsiccator das Alizarin-Cyanin den Dämpfen der rauchenden Salpetersäure direkt ausgesetzt wurde und man aus der wässrigen Lösung das Nitroprodukt mit schwefliger Säure fällte.

Die Analyse wies auf Mononitroalizarin-Cyanin hin: 0,1734 gr Substanz lieferten 0,006996 gr N; und 0,1907 gr Substanz gaben 0,0524 gr H_2O und 0,3494 gr CO_2.

Berechnet auf $C_{14}H_2O_2(OH)_5.NO_2$:

	Gefunden:
N = 4,2 %	N = 4 %
C = 50,44 %	C = 49,96 %
H 2,1 %	H 3,0 %

Der direkt abgeschiedene, in Wasser unlösliche Körper war zu gering, um damit eine Analyse ausführen zu können. So viel war jedoch festzustellen, dass es kein unverändertes Alizarin-Cyanin war, wie sich aus seiner Unlöslichkeit in Natronlauge ergab. Auf Zusatz von Natronlauge bildete sich ein grünes Salz. Ferner war bei der blauen Lösung in Schwefelsäure keine Fluorescenz wahrzunehmen, wie sie bei Alizarin-Cyanin auftritt. Dieses in Wasser unlösliche Produkt schien den Eigenschaften eines Nitroderivates von Alizarin, wie denen von Nitrobordeaux mehr zu gleichen als obiger, erst mit schwefliger Säure sich ausscheidender Körper. Ich suchte es daher auf andere Weise zu gewinnen. Versuche mit verdünnter Salpetersäure führten zu keinem günstigen Resultat, indem dieselbe plötzlich zu stark einwirkte und stets Zersetzung bis zu Oxalsäure erfolgte. Des weiteren ging ich von Nitrobordeaux aus, um so durch Oxydation mit Braunstein oder Arsensäure in schwefelsaurer Lösung zum entsprechenden Nitropentaoxyanthrachinon zu gelangen. Auch dieses Verfahren war erfolglos, da bei der Oxydation eine zu starke Sulfurierung eintrat.

Das eigentümliche Verhalten des Nitrocyanin, welches es teilt mit dem noch zu besprechenden Nitrohexaoxyantrachinon, ist jedenfalls bedingt durch die Konstellation der benachbarten Hydrozylgruppen.

Reduction von Nitroalizarin-Cyanin.

3 gr Nitroalizarin-Cyanin wurden in 80 gr Eisessig suspendiert und mit 5,8 gr Zinnchlorür, in 120 gr Salzsäure gelöst, in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf 150° erhitzt. Der erhaltene Körper wurde nun von der zinnhaltigen Lauge durch Filtration getrennt. Derselbe löst sich in Natronlauge und fällt nach einiger Zeit wieder aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot. Trotz vieler Versuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln konnte das Reduktionsprodukt nicht krystallisiert erhalten werden. Da die Substanz nicht analysenrein war, musste von einer solchen abgesehen werden.

Hexaoxyanthrachinon.

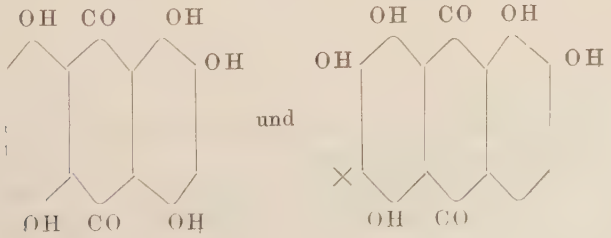
Durch Oxydation von Alizarin-Cyanin mit konz. Schwefelsäure stellte ich sodann ein Hexaoxyanthrachinon dar. Hier geht auch mit der Oxydation die Bildung eines Schwefelsäureäthers vor sich.

Reines Alizarin-Cyanin wurde mit der 20 fachen Menge konz. Schwefelsäure von 66° Bé. auf 190° etwa vier Stunden auf dem Oelbade erhitzt. Nach einiger Zeit machte sich der scharfe Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar, ein deutliches Zeichen, dass wirklich Oxydation stattfand. Das Ende der Reaktion konnte durch Prüfung mittelst des Absorptionsspektrums erkannt werden. Die Schmelze wurde nun in langsamem Strome in kaltes Wasser gegossen und das ausgeschiedene Zwischenprodukt filtriert, in Natronlauge gelöst und in der Hitze der bei der Oxydation gleichzeitig gebildete Schwefelsäureäther mit Salzsäure verseift. Das filtrierte Oxydationsprodukt wurde dann aus heissem Nitrobenzol umkrystallisiert und so in dunkelroten Nadeln erhalten.

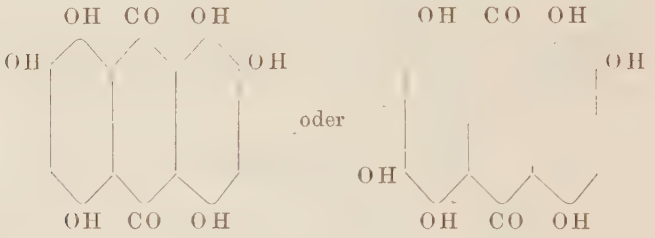
Die Analyse zeigte ein Hexaoxyanthrachinon an: 0,3363 gr Substanz gaben 0,0701 gr H_2O und 0,686 gr CO_2.

Berechnet auf $C_{14}H_8O_8$	Gefunden:
C = 55,26%	C = 55,63%
H = 2,63%	H = 2,31%

Wird für Alizarin-Cyanin die eine oder die andere der früher angegebenen Konstitutionsformeln



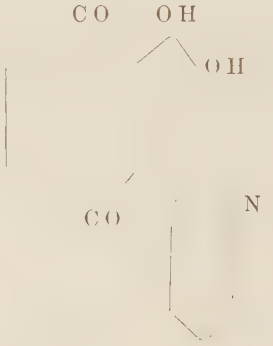
angenommen, so darf mit aller Wahrscheinlichkeit in beiden Fällen darauf geschlossen werden, dass in diesem Hexaoxyanthrachinon die Hydroxylgruppen in beiden Benzolkernen sich in Purpurin-Stellung befinden. Dasselbe wäre demnach als Di-Purpurin aufzufassen, wie es folgende zwei mögliche Formeln zum Ausdruck bringen:



Dieser wertvolle Farbstoff löst sich in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe und starker Fluorescenz. Auf Chrombeize erzeugt er ein schönes, tiefes Blau. Wie die andern Oxyanthrachinone zeigt er in den verschiedenen Lösungen charakteristische Absorptionsspektra.

Dioxyalizarinblau.

Die Gräbe-Skraup'sche Chinolinsynthese, welche in dem Alizarinblau



einen schönen Farbstoff liefert, lässt sich mit Vorteil auch auf höhere Oxyanthrachinone ausdehnen.

So wurde diese Reaktion mit dem β-Amidobordeaux vorgenommen. Die Darstellung von β-Nitrobordeaux und β-Amidobordeaux geschah nach den Angaben von Abeles.

Zur Gewinnung von β-Nitrobordeaux wurden 10 gr Alizarinbordeaux in 100 gr Eisessig suspendiert und mit 7 gr rauch. HNO_3 allmählich versetzt. Die Temperaturerhöhung darf hierbei nicht über 25° steigen. Nach etwa 12 Stunden wurde das Rohprodukt abfiltriert, von der Mutterlauge gereinigt und getrocknet aus heissem Nitrobenzol umkrystallisiert. Es wurden schöne dunkelrote, grünschillernde Nadeln erhalten.

Ein Teil dieses Nitrobordeaux's wurde zur Reduktion verwendet: 2,5 gr Nitrobordeaux wurden in 75 gr Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 5,75 gr Zinnchlorür in 120 gr Salzsäure auf dem Oelbade auf 150° erhitzt. Nach beendigter Reaktion wurde von der Lauge abfiltriert, das rohe Amidobordeaux durch Umkrystallisieren in Nitrobenzol gereinigt und so in Form von dunkelgrünen Nadeln gewonnen.

Nun konnte zur Chinolinsynthese geschritten werden. Das Mengenverhältnis hierbei war wie folgt: Die Mischung von (2 Mol.) 5,74 gr Amidobordeaux und (1 Mol.) 3,17 gr Nitrobordeaux wurde in sechsfacher Menge konz. Schwefelsäure gelöst. Dazu wurde nun allmählich Glycerin vom spez. Gew. 1,23 und im Mengenverhältniss von Amido- und Nitrokörper zusammen gegeben. Sofort trat Temperaturerhöhung ein. Doch soll beim Eintragen des Glycerins die Wärmeentwicklung nicht über 50° führen. Hernach wurde auf dem Oelbade auf 120° erhitzt.

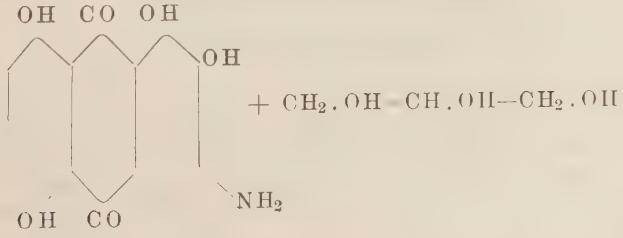
Nach beendigter Reaktion wurde die Masse in Wasser gegossen und filtriert. Das Reaktionsprodukt wurde nun durch längeres Behandeln mit NH_4HSO_3 bei 40° in seine lösliche Bisulfit-Verbindung, ein Verhalten, welches allen Abkömmlingen des Alizarinblaus eigen ist, übergeführt. Nachdem von dem Rückstand abfiltrirt war, wurde aus dem Filtrat dasselbe durch Kochen mit Salzsäure abgeschieden und aus Nitrobenzol in Gestalt von blauen Nädelchen krystallisiert erhalten.

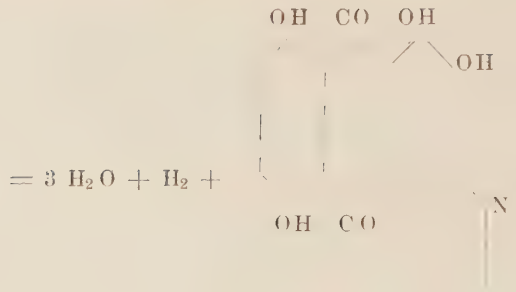
Die Analyse kennzeichnete den Körper als Tetraoxyanthrachinonchinolin.

0,2818 gr Substanz gaben 0,0746 gr H_2O und 0,6508 gr CO_2.

Berechnet auf $C_{17}H_9NO_6$	Gefunden:
C = 63,15 %	C = 62,98 %
H = 2,78 %	H = 2,94 %.

Der Reaktionsvorgang selbst lässt sich durch folgende Gleichung interpretieren:

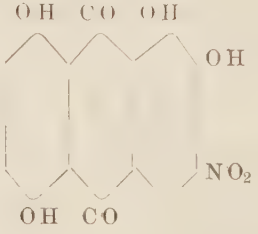




Auch hier ist jedenfalls unter dem Einfluss der Schwefelsäure zuerst Akrolein-Bildung anzunehmen, das dann mit dem Amido-Körper in Kondensation tritt. Der sich abspaltende Wasserstoff wird durch die oxydierende Wirkung des Nitro-Körpers entfernt.

Die Konstitution ergiebt sich aus der Synthese, welche analog ist der von Alizarinblau[1]), und findet dadurch noch eine bedeutende Stütze, als die Badische Anilin- und Sodafabrik aus dem Alizarinblau einen dem obigen Dioxyalizarinblau völlig identischen Farbstoff Alizarin-Indigblau hergestellt hat.

Daraus ist ferner für das Nitrobordeaux die Konstitution bestimmt. Dasselbe kann nach der obigen Umsetzung nur ein β-Nitroalizarinbordeaux darstellen von der Formel



Das Dioxyalizarinblau löst sich in Alkalien grün, in Schwefelsäure tiefblau. Auf Chrombeize giebt es ein schönes Indigblau. Seine Eigenschaften gleichen denen des Alizarinblaus.

Pentaoxyanthrachinonchinolin Trioxyalizarinblau.

Wie Alizarinbordeaux aus Alizarin durch Oxydation mit rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, so kann analog auf diesem Verfahren aus Alizarinblau ein höheres Oxyanthrachinonchinolin gewonnen werden.

[1]) Ann. 201, 333.

Alizarinblau wurde vorsichtig in die 10fache Menge rauchender Schwefelsäure von circa 70% Anhydridgehalt eingetragen und in einem Thermostaten 3 · 24 Stunden konstant bei einer Temperatur von 35° erwärmt.

Nach beendigter Oxydation wurde die Schmelze langsam und vorsichtig in eine Porzellanschale auf kleine Eisstückchen gegossen. Wegen der heftigen Wirkung des Schwefelsäureanhydrides wird diese Operation am besten im Freien oder in gut funktionierendem Abzuge vorgenommen. Die auf einem Schnellfilter abgepresste Masse wurde, nachdem der sich neben der Oxydation wieder gebildete Schwefelsäureäther durch Lösen in Natronlauge und Kochen mit Salzsäure zersetzt war, in Natriumbisulfit gelöst, woraus sich durch Salzsäure der neue Körper abschied.

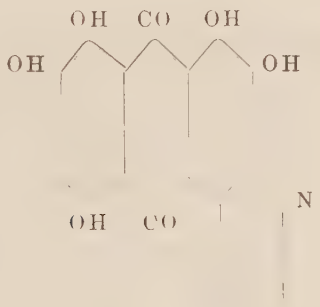
Aus der Lösung in heissem Nitrobenzol fiel er wieder als blaue, gelatinöse Masse aus. Von der Mutterlange gut gereinigt und getrocknet konnte er dann zur Analyse verwendet werden.

Dieselbe ergab:

0,2157 gr Substanz lieferten 0,05706 gr H_2O; 0,4785 gr CO_2.

Berechnet auf $C_{17}H_9NO_7$	Gefunden:
C = 60,17%	C = 60,50%
H = 2,66%	H = 2,93%.

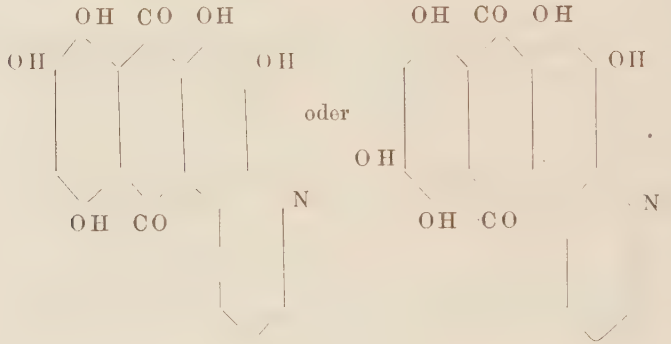
Es liegt hier also ein Pentaoxyanthrachinonchinolin vor, dem jedenfalls folgende Konstitution zuzuschreiben ist:



Denn es darf mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass zuerst das oben erwähnte Dioxyalizarinblau entsteht und bei weiterer Oxydation das hinzukommende Hydroxyl die Purpurin-Stellung einnimmt. Dieses Trioxyalizarinblau löst sich in Alkalien ebenfalls grün, in Schwefelsäure blau und giebt auf Chrombeize ein echtes, tiefes Indigblau.

Von erheblichem Werth wäre es gewesen, die Chinolin-Synthese auch auf das Nitro- resp. Amidocyanin anwenden zu können. Da jedoch eine Darstellung von Amidocyanin mit

so grossen Schwierigkeiten verbunden war, musste leider von dieser Reaktion abgesehen werden. Dieselbe hätte zweifellos zur Konstitutionsbestimmung von Alizarin-Cyanin, wie von Nitrocyanin bedeutende Aufklärung geschaffen. Es würde beim Gelingen oder Fehlschlagen dieser Synthese das bestimmt nachgewiesen worden sein, ob bei der Oxydation von Alizarinbordeaux zu Alizarin-Cyanin das fünfte Hydroxyl in den Alizarin- oder Chinizarin-Kern getreten ist. Wäre ersteres der Fall, so könnte ein analoges Trioxyalizarinblau nicht resultieren, während im andern Falle zwei sehr verwandte Chinoline entständen:



Nitrohexaoxyanthrachinon.

Wird bei der Nitrierung des Alizarinbordeaux's eine grössere Menge rauchender Salpetersäure angewendet, als zur Darstellung von Nitrobordeaux nötig ist, so erhält man ein wasserlösliches Produkt. Dasselbe wurde durch Einleiten von schwefliger Säure aus seiner Lösung gefällt. Es lässt sich aus Alkohol und Aceton in kupferrothen Blättchen krystallisieren, die dem Nitrocyanin sehr ähnlich sind. Dieser Körper konnte ein Dinitrobordeaux, ein Nitrocyanin oder schliesslich ein Nitrohexaoxyanthrachinon darstellen. In beiden letzten Fällen hätte neben der Nitrierung zugleich Oxydation stattgefunden. Das sollte die Analyse entscheiden.

Diese zeigte folgendes Ergebnis:

0,12 gr Substanz lieferten 0,0047662 gr N.

Berechnet auf

Dinitrobordeaux = 7,7% N.
Nitrocyanin = 4,2% N.
Nitrohexaoxyanthrachinon = 4,01% N.

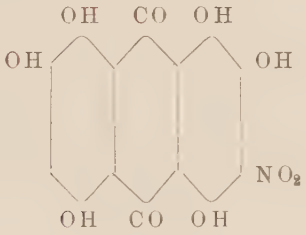
Gefunden:
N = 3,97%

Die C und H Bestimmung ergab:

0,2124 gr Substanz lieferten 0,3795 gr CO_2 und 0,0407 gr H_2O.

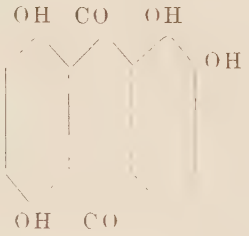
	Berechnet auf	
Dinitrobordeaux	C = 46,40%; H = 1,65 %.	Gefunden:
Nitrocyanin	C = 50,44 %; H = 2,1 %.	C = 48,72%; H = 2,12 %.
Nitrohexaoxyanthrachinon	C = 48,13%; H = 2,0%.	

Die Analyse spricht demnach für eine Nitrohexaoxyanthrachinon. Der Körper ist in Natronlauge unlöslich und löst sich in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe. Die Konstitution dürfte folgende Formel wiedergeben:

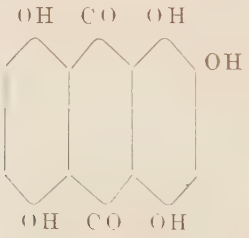


Zusammenstellung
der in der Arbeit vorkommenden Körper.

Alizarinbordeaux



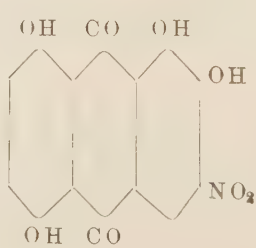
Alizarincyanin



Desoxyalizarincyanin $C_6 H_2 (OH)_2 \left\langle \begin{matrix} COH \\ | \\ COH \end{matrix} \right\rangle C_6 H (OH)_3$.

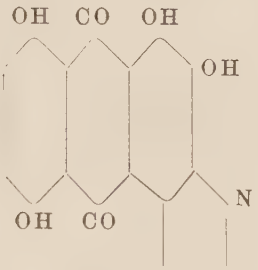
Nitroalizarincyanin $C_6 H_2 (OH)_2 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle C_6 (OH)_3 NO_2$.

Nitroalizarinbordeaux

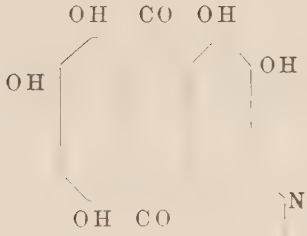


Amidoalizarinbordeaux $C_6H_2(OH)_2 <^{CO}_{CO}> C_6H(OH)_2 \cdot NH_2$.

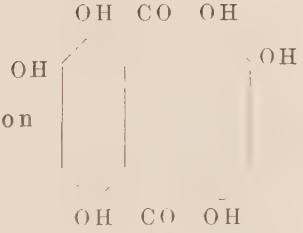
Dioxyalizarinblau



Trioxyalizarinblau



Hexaoxyanthrachinon

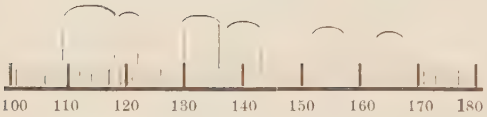


Nitrohexaoxyanthrachinon

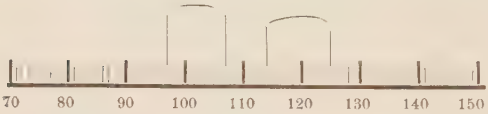
$C_6H(OH)_3 <^{CO}_{CO}> C_6(OH)_3 \cdot NO_2$.

Absorptionsspectra.

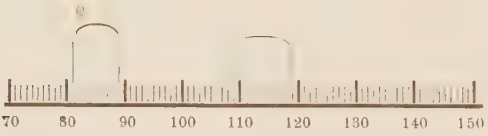
Pentaoxyanthrachinon.



in Eisessig und Alkohol.

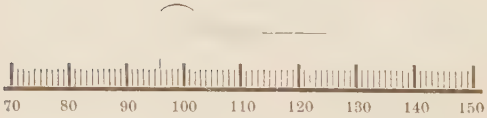


in Alkohol und Natronlauge.

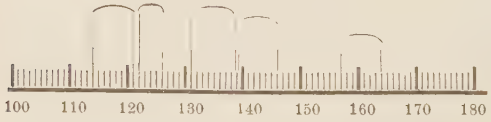


in konz. Schwefelsäure.

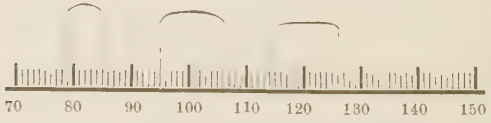
Hexaoxyanthrachinon.



in Eisessig.



in Alkohol.



in Alkohol und verdünnter Natronlauge.

(Na auf Teilstrich 100).

Ueber

β-Phenylchinolin.

Einleitung.

Unter den Körperklassen, welche wir in der organischen Chemie zu unterscheiden haben, nimmt die Gruppe der Aldehyde eine hervorragende Stelle ein in Folge ihrer ausgesprochenen Reaktionsfähigkeit. In der mannigfaltigsten Weise wird von ihrer ausserordentlichen Beweglichkeit Gebrauch gemacht für den synthetischen Aufbau neuer, zahlreicher Verbindungen. Hier sei hauptsächlich ihre Eigenschaft, mit leicht Wasserstoff abgebenden Körpern unter Austritt von Wasser sich zu neuen Verbindungen zu vereinigen, hervorgehoben. Diese Reaktion, Kondensation genannt, findet nicht allein unter Aldehyden, sondern auch mit Ketonen, mit denen sie dieses Verhalten gemeinsam haben, und den verschiedensten Körperklassen statt. Ein solches Charakteristikum bietet ein um so höheres Interesse, als nach neuerer Forschung sehr wahrscheinlich obige Eigenschaft eine bedeutende Rolle im Assimilationsprozess der Pflanzen zu spielen scheint.

Baeyer[1]) hatte schon die Ansicht ausgesprochen, dass der Aufbau der Kohlenhydrate im pflanzlichen Organismus auf der Kondensation des Formaldehydes $6\,CH_2O = C_6H_{12}O_6$ fundiere, der sich aus der Kohlensäure der Luft in den chlorophyllhaltigen Teilchen durch Reduktion unter Einwirkung des Sonnenlichtes gebildet habe. Nach Reinke[2]) geht die Entstehung des Formaldehydes in der Art vor sich, dass die absorbierte Kohlensäure in den Pflanzensäften in Gestalt ihres Hydrates existiere, um sodann durch das Chlorophyll in Formaldehyd und Sauerstoff gespalten zu werden. Wie dem auch sei, thatsächlich haben Loew und Bokorny[3]) in der lebenden Zelle die Existenz des Aldehydes mit Hilfe seines Reduktionsvermögens auf eine alkalische Silberlösung nachgewiesen.

---

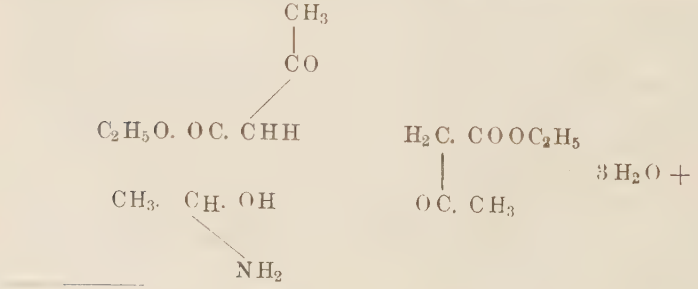
[1]) B. III. 367.
[2]) B. XIV. 2194.
[3]) B. XIV. 2508.

Die grosse Bedeutung der Aldehyde als Baumaterial für die kompliziertesten Verbindungen, welche sich theils in der Natur gebildet vorfinden, theils auf künstlichem Wege gewonnen werden, tritt um so leuchtender hervor, als wirklich, von den Aldehyden ausgehend, das Problem, durch Synthese Zuckerarten zu erhalten, in den letzten Jahren durch die klassischen Arbeiten E. Fischers[1]) auf's glänzendste gelöst wurde. Es würde zu weit führen, die Gewinnung der einzelnen Zuckerarten hier vorzubringen. Es soll nur die hohe Bedeutung der Aldehyde für den Haushalt der Natur und die organische Synthese genügend festgestellt werden.

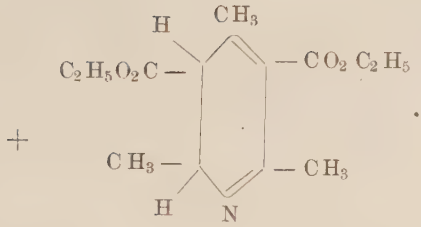
Nicht allein Körper der aliphatischen Reihe wurden so gewonnen, auch eine beträchtliche Anzahl Verbindungen der Pyridin- und Chinolingruppe, Körper, welche in engster Beziehung stehen zu den im pflanzlichen Organismus hervorgebrachten Alkaloiden. Das Studium dieser Pyridin- und Chinolinderivate wurde in erheblicher Weise gefördert besonders durch die mit Aldehyden und den ihnen nahverwandten Ketonen ausgeführten Synthesen. Und wie man in der Farbenchemie soweit fortgeschritten ist, um durch Einführung bestimmter Gruppen, Chromophoren, in einem Kohlenwasserstoff Chromogene zu erzeugen, welche dann durch Eintritt von salzbildenden Gruppen den Farbstoff liefern, wird man mit der Zeit auch auf dem noch nicht völlig aufgeklärten Gebiete der Alkaloide mit derselben Sicherheit durch Einführung bestimmter Atomkomplexe in einem indifferenten Körper spezielle physiologische Wirkungen hervorrufen können.

Das hier zu besprechende γ-Phenylchinolin hat ebenfalls pharmakologisches Interesse. Bevor ich auf seine Bildungsweise des näheren eingehe, mögen noch einige wichtige Synthesen von Pyridin- und Chinolinderivaten kurz Erwähnung finden.

Die erste Synthese von Pyridin-Abkömmlingen gelang Baeyer,[2]) indem er durch trockene Destillation von Akroleinammoniak Picolin und aus Aldehydammoniak Collidin erhielt. Daran reihten sich die Arbeiten von Hantzsch[3]), der durch Kondensation von Acetessigester mit Aldehydammoniak zu einem Dihydrocollidin-di-carbonsäureester gelangte:



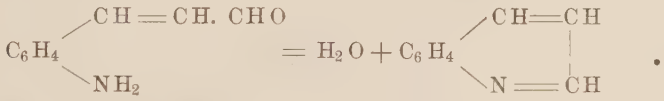
[1]) B. XX. 1092, 2566, 3386. XXI 988. XXIII. 2114.
[2]) A. 155. 283.
[3]) A. 215. 1.



Durch Einwirkung von salpetriger Säure werden die Hydro-Wasserstoffatome entfernt unter Bildung von Collidindicarbonsäureester, aus dem nun durch Verseifung und Kohlensäure-Abspaltung Collidin, ein sym. Trimethylpyridin, entsteht.

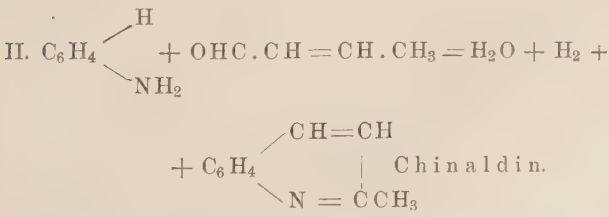
Die Konstitution des Pyridins wurde namentlich klargelegt durch die glatten Synthesen des Chinolins, das zu Pyridin in demselben Verhältnis steht, wie Naphtalin zu Benzol. Die meisten dieser Bildungsweisen gründen sich auf der Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit primären Aminen oder o-Amidoaldehyden.

Baeyer und Drewsen[1]) stellten durch Reduktion des o-Nitrozimmtaldehydes Chinolin dar, wobei die intermediäre Bildung von o-Amidozimmtaldehyd anzunehmen ist, welcher spontan unter Wasserabspaltung in Chinolin übergeht:



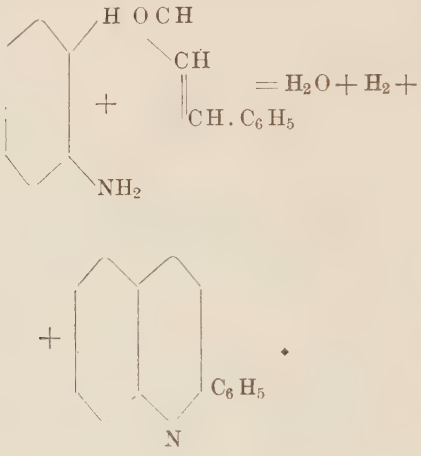
Eine weitere Bildung von Chinolin resp. seinen Derivaten beruht auf der Kondensation von Anilin mit Aldehyd durch Erhitzen mit Salzsäure. Diese Methode rührt von Doebner und Miller.[2]) Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

I. $CH_3.CHO + CH_3.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO =$
$= H_2O + CH_3.CH=CH.CHO.$

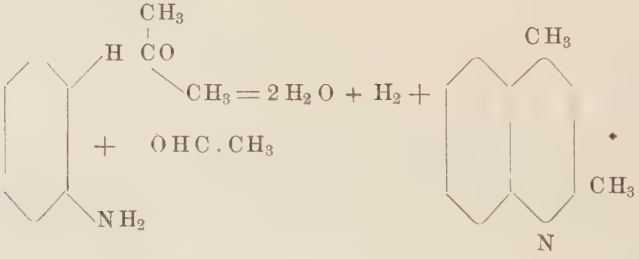


[1]) B. XIV. 2207.
[2]) B. XIII. 911. XIV. 100, 1856, 2812. XV. 3075. XVII. 1698.

Analog kann auf desem Weg α-Phenylchinolin gewonnen werden aus Anilin und Zimmtaldehyd:



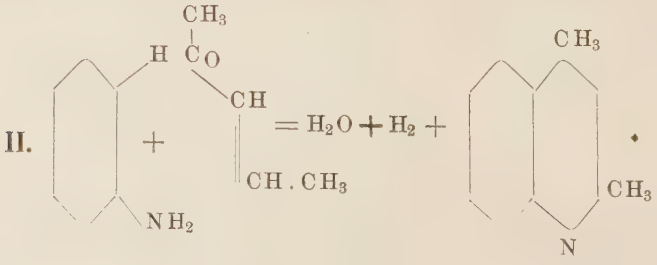
Mit dieser Reaktion nahe verwandt ist die weitere von Baeyer entdeckte Synthese, welche in der Kondensation primärer Amine mit ungesättigten Ketonen oder einem Gemisch von Ketonen und Aldehyden besteht:



Der Verlauf dieser Reaktion ist in 2 Phasen zu denken:

I. $CH_3.CHO + CH_3.CO.CH_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3 =$
$= H_2O + CH_3.CH = CH.CO.CH_3$ Crotonsäuremethylketon.

II.



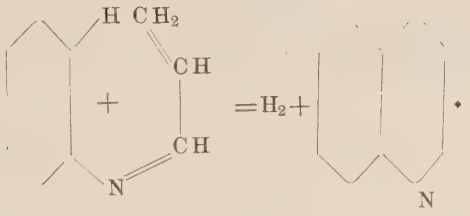
Diese Reaktion lässt sich auf β-Diketone, Ketonaldehyde u. Ketonsäuren ausdehnen.

Auch die Skraup'sche Chinolinsynthese, welche auf der Kondensation von primären arom. Aminen mit Glycerin unter Mitwirkung von Schwefelsäure beruht und in der Chemie der Alizarinfarbstoffe mit Vorteil angewendet wird, lässt nur die Interpretation zu, dass sich aus Glycerin durch die Schwefelsäure zuerst Akrolein bildet, welches dann in Kondensation mit dem Amin tritt:

I. $CH_2OH.CHOH.CH_2OH = CH_2=CH.CHO + 2H_2O.$

II. $C_6H_5NH_2 + CH_2=CH.CHO = H_2O + C_6H_5N=CH.CH=CH_2$

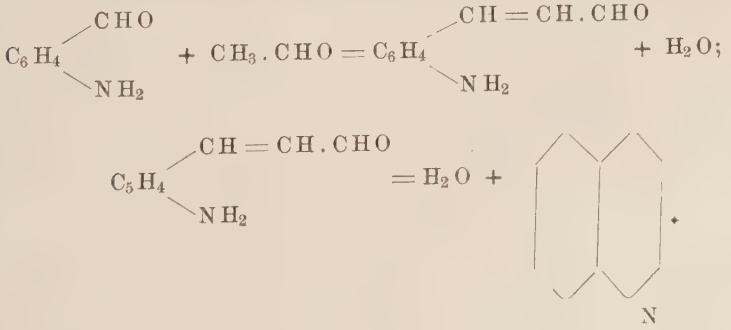
III.



Die Ausbeute wird erhöht, wenn der frei werdende Wasserstoff durch Oxydationsmittel entfernt wird. Gewöhnlich werden hierzu die dem Amin entsprechenden Nitrokörper verwendet.

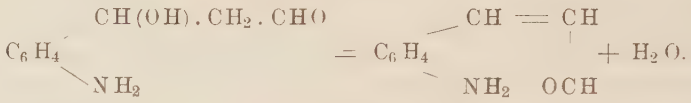
Eine der wichtigsten Chinolinsynthesen, welche zugleich in unzweideutiger Weise Aufschluss über die Konstitution dieser Verbindung zu geben gestattet, ist die von Friedländer[1]) erbrachte. Da das in dieser Arbeit vorliegende β-Phenylchinolin auf dem Wege gewonnen wurde, darf diese Reaktion schon im Hinblick auf ihre Wichtigkeit eine eingehendere Behandlung finden.

Friedländer nahm bei der Untersuchung des o-Amidobenzaldehydes, als er diesen mit Acetaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge kondensirte, zuerst das Auftreten von Chinolin wahr. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



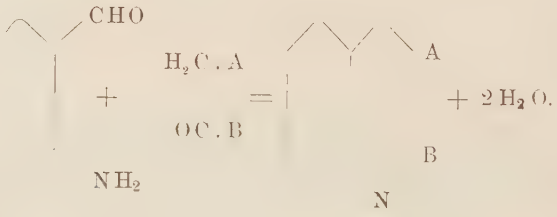
[1]) B. XV. 2572.

Offenbar tritt auch hier unter der Einwirkung der Natronlauge zuerst eine Aldol-artige[1]) Kondensation ein, woraus dann nach Wasserabspaltung Chinolin entsteht:



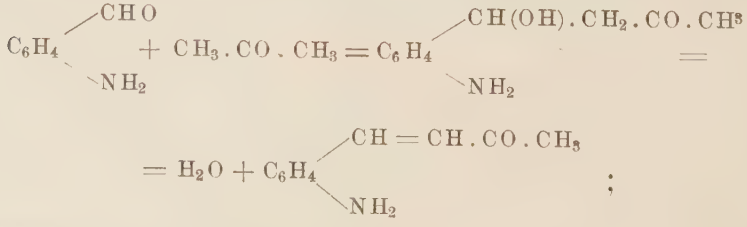
Diese Bildungsweise ist analog der früher erwähnten Baeyer'schen Methode der Chinolin-Darstellung aus o-Nitrozimmtaldehyd durch Reduktion.

Friedländer hat nun nachgewiesen, dass sich diese Kondensation nicht auf Acetaldehyd allein beschränkt, sondern sich auf alle Aldehyde, Ketone, Ketonsäuren u. s. w. anwenden lässt, wo eben die Gruppe — CH_2 — CO — enthalten ist. Derartige Umsetzungen lassen sich durch folgendes Schema ausdrücken:

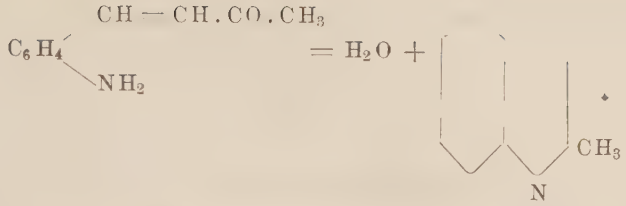


An Stelle von A und B können Wasserstoff, Hydroxyl, Kohlenwasserstoffreste und Carboxyl treten und so die verschiedensten im Pyridin-Kern substituirte α- oder β-Chinolinderivate erhalten werden. Bei dieser Reaktion dient stets Natronlauge als Kondensationsmittel.

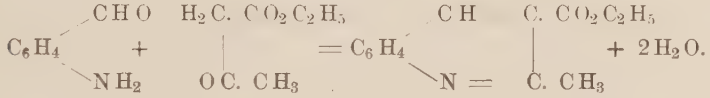
So haben Friedländer und Göhring aus o-Amidobenzaldehyd und Aceton Chinaldin[2]) dargestellt, das sich vollkommen identisch erwies mit dem von Döbner und Miller gewonnenen, wie sich aus seinen Eigenschaften und der Fähigkeit, Chinophtalon zu bilden, ergab. Der Verlauf der Reaktion erhellt aus der Gleichung:



[1]) Baeyer und Drewsen B. XV. 2856.
[2]) B. XVI. 1833.

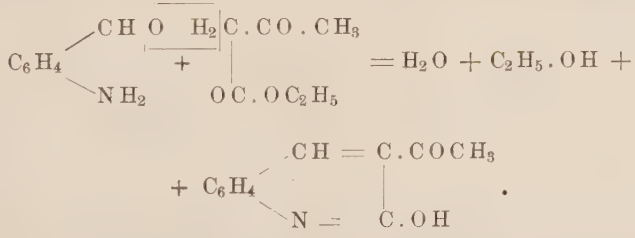


Durch Kondensation der wässrigen Lösung von o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester erhielten Friedländer und Göhring den Aethylaether der Lepidincarbonsäure:



Durch Verseifen mit Salzsäure resultierte dann die α-Lepidincarbonsäure.

Ohne Lösungsmittel und in der Wärme geht die Reaktion unter lebhafter Entwicklung von Wasser- und Alkoholdämpfen vor sich. Das erhaltene Reaktionsprodukt unterscheidet sich wesentlich von dem obigen, mit dem es isomer ist. Nach der ganzen Bildungsweise ist es als β-Methylketon des Carbostyrils anzusprechen:



Schliesslich gelangten Friedländer und Göhring zu β-Phenylchinolin, indem sie auf o-Amidobenzaldehyd Phenylacetaldehyd in alkoholischer Lösung einwirken liessen. Das resultierende β-Phenylchinolin konnte damals nur in geringer Menge beschafft und deshalb nicht genügend untersucht werden. Dieses Chinolinderivat wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Friedländer auf's neue und zwar in etwas modifizierter Weise gewonnen und ist, wie bereits erwähnt, Gegenstand vorliegender Arbeit.

Experimenteller Teil.

Phenylacetaldehyd.

Zur Darstellung des β-Phenylchinolins nach Friedländer muss von Phenylacetaldehyd und o-Amidobenzaldehyd ausgegangen werden. Ehe ich den Mechanismus der Reaktion schildere, muss zunächst die Gewinnung des Phenylacetaldehydes erläutert werden. Bei seiner Darstellung wurde die von Erlenmeyer[1]) angewandte Methode benützt. Dieser führt Zimmtsäure mit unterchloriger Säure in Phenylchlormilchsäure über. Mit Alkali bildet sich dann Phenylglycidsäure, aus welcher unter Kohlensäure-Abspaltung Phenylacetaldehyd entsteht. Folgende Gleichungen geben ein Bild vom Verlauf der Reaktion:

$$C_6H_5.CH=CH.COOH + ClOH = C_6H_5.CH(OH)-CHCl.CO_2H.$$

$$C_6H_5.CH(OH)-CHCl-COOH = HCl + C_6H_5.\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-CO_2H.$$

$$C_6H_5.\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-COOH = C_6H_5.\underset{O-CO}{CH-CH(OH)} = C_6H_5CH:CH.OH. + CO_2$$

(unbeständiges Lacton)

$$C_6H_5.CH=CH.OH = C_6H_5.CH_2.CHO$$

Daneben tritt noch Bildung von Phenylglycerinsäure auf.

Die unterchlorige Säure wird durch Einleiten von Chlor in die Lösung von 286 gr Soda in 2 l Wasser hergestellt. Bei guter Kühlung, indem die Lösung stets auf der Temperatur von 4° gehalten wird, setzt man die Chlor-Zufuhr solange fort, bis auch nach dem Umschütteln der obere Raum des Gefässes grün gefärbt erscheint. Die Flüssigkeit wird nun in eine ebenfalls auf 4° abgekühlte Lösung von 2 l zimmtsaurem Kali, welches aus 150 gr Zimmtsäure und der erforderlichen Menge Pottasche erhalten wurde, allmählich unter Umrühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch lässt man etwa eine halbe Stunde stehen, wobei lebhafte Kohlensäure-Entwicklung und Abscheidung von Chlorstyrol stattfindet. Nachdem dann die überschüssige unterchlorige Säure durch schweflige Säure zerstört worden, filtriert man nach circa 24 Stunden von dem abgeschiedenen Chlorstyrol und der ausgefallenen, unveränderten Zimmtsäure ab und dampft das Filtrat auf freiem Feuer bis zur beginnenden Trübung ein. Beim Erkalten krystallisiert die

[1]) A. 219. 183.

Phenylchlormilchsäure in weissen Blättchen aus oder setzt sich als Oel ab, das dann beim Umrühren mit dem Glasstab erstarrt. Aus der Mutterlauge kann durch Extrahieren mit Aether noch eine erhebliche Menge dieser Säure gewonnen werden.

Die Phenylchlormilchsäure versetzt man nun mit der fünffachen Menge Wasser und dem doppelten Gewicht von Natron, gelöst in dem dreifachen Gewicht Wasser. Hierbei scheidet sich Phenylglycidsäure aus, welche beim Kochen wieder in Lösung geht. Nun lässt man $^3/_4$ Mol. Schwefelsäure, mit 3fachem Gewicht Wasser verdünnt, hinzufliessen. Unter Kohlensäure-Entwicklung geht jetzt die Bildung des Phenylacetaldehydes vonstatten. Derselbe wird hierauf mit Wasserdampf übergetrieben, abgehoben und die im wässrigen Destillat noch enthaltene Menge mit Aether ausgezogen. Da der Phenylacetaldehyd leicht der Zersetzung anheim fällt, führte ich ihn in die Natriumbisulfit-Verbindung über. In dieser Form hält er sich vorzüglich.

Die Darstellung von **o-Amidobenzaldehyd**[1]) vollzog ich durch Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd, welcher nach der Methode von A. Einhorn[2]) aus o-Nitrozimmtsäure durch Oxydation mit kalt gesättigter Permanganatlösung bei Gegenwart von Benzol erhalten wurde, mit Eisenvitriol und Ammoniak. Zur Reduktion wurde 3 gr Aldehyd und 50 gr Eisenvitriol genommen.

Zur Kondensation mit Phenylacetaldehyd verwendete ich einfach das wässrige Destillat des mit Wasserdampf übergetriebenen o-Amidobenzaldehydes, während bei der früheren Herstellung des β-Phenylchinolins[3]) die alkoholische Lösung des reinen o-Amidobenzaldehydes benützt wurde.

Diese Abänderung des Verfahrens verminderte keineswegs die Ausbeute an β-Phenylchinolin, gestattete vielmehr ein leichteres Arbeiten.

Auf den o-Amidobenzaldehyd liess ich 2 gr der Natriumbisulfit-Verbindung des Phenylacetaldehydes in wässriger Lösung einwirken, indem Natronlauge als Kondensationsmittel im Ueberschuss genommen wurde. Nach etwa 12 stündigem Stehen wurde das Reacktionsgemisch mit starker Schwefelsäure übersättigt. Beim Abkühlen schieden sich nun aus der stark sauren Lösung in reichlicher Menge gelbe Nadeln ab, welche voraussichtlich das schwefelsaure Salz von

β-Phenylchinolin

bildeten. Das Produkt wurde abgesaugt, aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert und getrocknet. Der so gewonnene Körper zeigte deutlich die den Chinolinen eigene, charakteristische Fällung

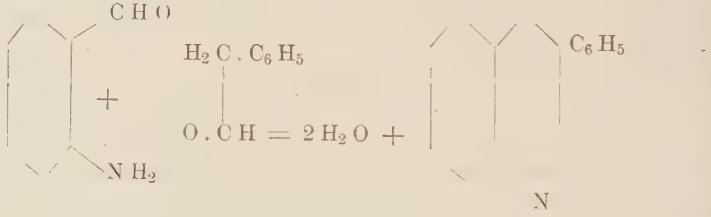
---

1) B. XVII 456 Friedländer.
2) B. XVII 119.
2) B. XIV 2801 Friedländer u. Henriques.
3) B. XVI 1833.

mit Kaliumbichromat. Zur genauen Feststellung, ob hier wirklich das schwefelsaure Salz des β-Phenylchinolins vorlag, wurde der gut getrocknete Körper der Analyse unterzogen und eine Schwefelsäure-Bestimmung vorgenommen:

0,2624 gr Substanz gaben 0,2002 gr $BaSO_4$,
somit 0,08248 gr SO_4 = 31,43%;
berechnet auf $C_9H_6NC_6H_5 . H_2SO_4$ = 31,68%.

Die Ausbeute des erhaltenen schwefelsauren Salzes ist, da die Reaktion fast quantitativ verläuft und auf dem eingeschlagenen Wege Verluste vermieden werden, eine gute. Diese Methode verlangt auch keine umständliche Manipulationen. Der Gang der Reaktion kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:



Das **schwefelsaure Salz** löst sich in verdünnter Schwefelsäure leichter als in Wasser, gut in Alkohol und Benzol. In heissem Wasser geht die Lösung schwerer vor sich als in kaltem; dieses eigentümliche Verhalten erinnert an die Löslichkeitsverhältnisse von buttersaurem Calcium. Alle diese Lösungen weisen eine charakteristische bläuliche Fluorescenz auf.

Es wurde nun versucht, aus diesem Salz durch Zersetzung mit NH_3 die reine Base, womöglich in festem Zustande, zu erhalten Beim Erhitzen mit Ammoniak schied sich ein Oel von angenehm gewürzigen Geruch aus, das trotz verschiedener Proben nicht fest zu bekommen war. Die Base ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; sie kann daher auch nicht nach den gebräuchlichen Methoden gewonnen werden und lässt sich vorteilhaft, wie bereits betont, als schwefelsaures Salz isolieren.

Das Bichromat

$C_9H_6NC_6H_5 . H_2Cr_2O_7$.

Die charakteristische Bichromat-Verbindung des β-Phenylchinolins wurde ebenfalls untersucht. Sie scheidet sich schon beim Versetzen der schwefelsauren Mutterlauge obigen Salzes mit Kaliumbichromat-Lösung ab. Also minimale Mengen des Chinolins genügen schon, um mit diesem Reagens die charakteristische Verbindung hervorzurufen. Besser wird sie erhalten, wenn die wässrige Lösung des schwefelsauren Salzes mit diesem Reagens behandelt wird. Es stellt das Bichromat ein orangefarbenes krystallinisches Pulver dar; in Wasser ist dasselbe schwer löslich.

Die Analyse des Körpers, der im Porzellantiegel längere Zeit bis zur vollständigen Bildung von Chromoxyd geglüht wurde, ergab folgendes Resultat:

0,3017 gr Substanz lieferten 0,0743 gr $Cr_2 O_3$,
also = 24,62 %
berechnet auf $C_9 H_6 N C_6 H_5 . H_2 Cr_2 O_7$ = 24,32 %.

Dieses Analysenergebnis ist ein weiterer Beweis, dass wir in dem durch die Friedländer'sche Synthese dargestellten Körper das β-Phenylchinolin $C_9 H_6 N C_6 H_5$ vor uns haben.

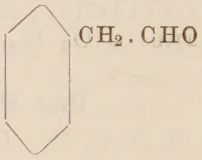
Das Pikrat

$C_9 H_6 N (C_6 H_5) . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$.

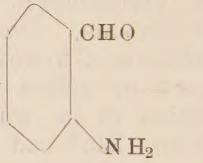
Von weiteren Verbindungen des β-Phenylchinolins sei noch das Pikrat erwähnt. Dasselbe wurde aus der wässrigen Lösung des schwefelsauren Chinolins auf Zusatz der molekularen Menge Pikrinsäure in gelben Blättchen erhalten. Aus Alkohol und Benzol krystallisiert es in drusenförmigen Nädelchen. Es zeigt einen Schmelzpunkt von 205° und ist nicht explosiv.

Zusammenstellung der in dieser Arbeit vorkommenden Körper.

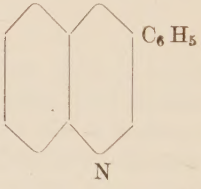
Phenylacetaldehyd



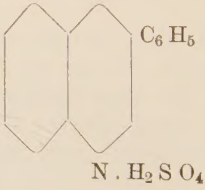
o-Amidobenzaldehyd



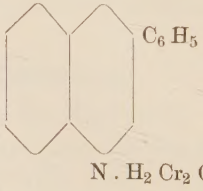
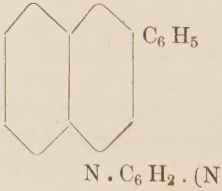
β-Phenylchinolin



Schwefelsaures Salz



Bichromat



Pikrat